

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-139967**

(43)Date of publication of application : **11.06.1988**

(51)Int.Cl.

C09J 3/12

C09J 3/12

C09J 3/12

(21)Application number : **61-288601**

(71)Applicant : **SUMITOMO RUBBER IND LTD**

(22)Date of filing : **02.12.1986**

(72)Inventor : **KOZUKA SOICHIRO
YOSHIKAWA SUMIYUKI
KOJIMOTO TETSUYA**

(54) **ADHESIVE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the heat resistance of an adhesive, by adding an amine having active hydrogen to an adhesive of one-pack, chemically reactive and solvent type and contains a rubber, a phenolic resin and a solvent.

CONSTITUTION: A rubber (A) (e.g., nitrile/butadiene rubber) is mixed with a phenolic resin (B), a solvent (e.g., acetone) and an amine (D) having active hydrogen to obtain the desired adhesive. Examples of the component D are oleylamine, diethanolamine, hexamethylenediamine, triethylenetetramine, etc. 50W100pts.wt. (per 100pts.wt. component A) component B and 0.5W20pts.wt. (per 100pts.wt. component A) component D are used. When a rubber having carboxyl groups and a number-average MW of not higher than 1,000 is added to crosslink a metal oxide, gelling can be prevented and heat resistance can be further improved.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-139967

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 J 3/12

識別記号

JED

JDP

JDS

庁内整理番号

A-6681-4J

C-6681-4J

B-6681-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 接着剤

⑯ 特 願 昭61-288601

⑰ 出 願 昭61(1986)12月2日

⑱ 発 明 者 小 塚 壮 一 郎 兵庫県神戸市西区学園西町7丁目3番702-102

⑲ 発 明 者 吉 川 純 行 兵庫県神戸市垂水区霞ヶ丘2丁目4番34号

⑳ 発 明 者 柑 本 哲 哉 京都府長岡京市開田4丁目34番16号

㉑ 出 願 人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) ゴム、フェノール樹脂および溶剤を含有し、活性水素を有するアミンが添加されていることを特徴とする接着剤。

(2) フェノール樹脂がゴム 100重量部に対して 50~100 重量部であり、かつ活性水素を有するアミンの添加量がゴム 100重量部に対して 0.5~20重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の接着剤。

(3) カルボキシル基を有し、かつ数平均分子量が10,000以下であるゴムと、金属酸化物が添加されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は一液型で化学反応かつ溶剤乾燥型の接着剤に関する。

従来、一液型で化学反応かつ溶剤乾燥型の接着剤は、ゴムに充填材やフェノール樹脂などを加えて混練し、得られた混練物を溶剤に溶解させることによって調製されていた(例えば、「接着剤ハンドブック」、日本接着剤協会編、日刊工業新聞社発行、第326頁)。

また、カルボキシル基を有するゴムを用い、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物で架橋することによって、耐熱性を向上させるようにした接着剤も提案されている(例えば、上記「接着剤ハンドブック」の第336頁)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記のようにゴムを充填材やフェノール樹脂などと混練し、溶剤に溶かした接着剤は、耐熱性に乏しく、また、カルボキシル基を有するゴムを用い、金属酸化物で架橋することによって耐熱性を向上させるようにした接着剤は、使用されているゴムの分子量が約15万と高いため、ゲル化がはやく、製造上ならびに貯蔵安定性に

において問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、ゴム、フェノール樹脂および溶剤を含有する一液型で化学反応かつ溶剤乾燥型の接着剤に、活性水素を有するアミンを添加することによって、耐熱性を向上させたものである。

また、分子量が小さく、かつカルボキシル基を有するゴムを添加し、該ゴムを金属酸化物で架橋することによって、ゲル化を防止しつつ、耐熱性をより一層向上させるようにしたものである。

すなわち、活性水素を有するアミンを添加することによって、フェノール樹脂と上記活性水素を有するアミンとが常温下、溶液中で反応し、フェノール樹脂が重合して耐熱性が向上する。また、カルボキシル基を有するゴムを添加した場合、カルボキシル基がアミンにより活性化され、金属酸化物との反応性が高められて架橋が促進され、このアミンによる架橋促進作用と、上記のアミンによるフェノール樹脂を重合させる作用とが相相的働いて、耐熱性がより一層向上するようになる

脂が一般にゴム 100重量部に対して50~100 重量部配合されることから、アミンの添加量が上記範囲より少なくなると、フェノール樹脂を重合させて耐熱性を向上させる作用が不十分となり、一方、アミンの添加量が上記範囲より多くなると、アミンの添加によりコストアップを招くにもかかわらず、耐熱性を向上させる効果はそれほど向上せず、また、アミンの添加量が著しく多くなった場合には、アミンがフェノール樹脂をゲル化させたり、あるいは可塑剤的に作用して接着剤の凝集力を低下させるおそれがあるからである。

ゴムとしては、例えばニトリルブタジエンゴム(以下、NBRという)、クロロプレンゴム、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、再生ゴムなどが用いられる。もとより、これらのゴム同士をブレンドしたものも使用することができ、また、これらのゴムに他のゴムをブレンドしたものも使用することができる。さらに、上記ゴム中にカルボキシル基を有し、かつ数平均分子量が10,000以下のゴムを添加すると、このカルボキ

シル基を有するゴムは、金属酸化物が存在すると、金属酸化物によって架橋され、接着剤の耐熱性をより向上させ、かつ分子量が小さいのでゲル化を起こさせないという顕著な効果を発揮する。そして、このようなカルボキシル基を有し、かつ数平均分子量が10,000以下のゴムの添加量としては、該ゴムが全ゴム成分中3重量%以上になるように添加するのが好ましい。

本発明において、活性水素を有するアミンとしては、例えばオレイルアミン、オクチルアミン、ステアシルアミンなどのモノ脂肪酸族アミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジステアシルアミンなどのジ脂肪酸族アミン、イソホロンジアミンなどの脂環式アミン、ジフェニルジアミノメタン、フェニレンジアミンなどの芳香族アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミンなどのジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアミンなどが用いられる。

この活性水素を有するアミンの添加量は、ゴム 100重量部に対して 0.5~20重量部にするのが好ましい。これはアミンの添加量はフェノール樹脂の配合量とかかわりを有しており、フェノール樹脂

のいずれも使用可能であり、溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、さらにはトルエン、キシレンなど、この種の接着剤に通常使用される溶剤をすべて用いることができる。

接着剤の調製にあたっては、上記ゴム、フェノール樹脂、活性水素を有するアミン、溶剤を必須成分とし、要すれば、さらに酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物や、老化防止剤その他の添加剤などが用いられる。

各成分の量は特に限定されることはないが、通常、ゴム 100重量部に対して、活性水素を有するアミンを 0.5~20重量部、フェノール樹脂を50~100重量部にするのが好ましい。また金属酸化物、老化防止剤その他の添加剤を要する場合は、金属酸化物をゴム 100重量部に対して5~15重量部にするのが好ましく、老化防止剤その他の添加剤はそれらの用途に応じて適宜配合量を決定するのが好ましい。なお、上記のようにフェノール樹脂の量をゴム 100重量部に対して50~100重量部にするのが好ましいというのは、従来と同様の考えに基づくものであるが、フェノール樹脂の量が前記範囲より少なくなると十分な接着強度が発揮できず、またフェノール樹脂の量が前記範囲より多くなると接着強度は向上するが脆くなる可能性があるからである。

そして、溶剤は、接着剤の使用の態様に依じて接着剤が適した粘度になるように用いられ、その使用量は特に限られることはないが、通常、接着剤中の固形分が20~60重量%、好ましくは25

~40重量%程度になるような量が選ばれる。

接着剤の調製は、通常、ゴムを素練し、それをアミン、フェノール樹脂などとともに溶剤に溶解させつつ混合することによって行われる。また金属酸化物や、老化防止剤その他の添加剤を用いる場合は、通常、ゴムと金属酸化物や老化防止剤その他の添加剤をあらかじめ混練しておき、得られた混練物をアミン、フェノール樹脂などとともに溶剤に溶解させつつ混合することによって接着剤が調製される。もとより、各成分をあらかじめ混練しておき、得られた混練物を溶剤に溶解させる調製方法も採用することができる。

また、ゴム、フェノール樹脂および溶剤を含有し、すでに接着剤として調製されたものの中に活性水素を有するアミンを添加することも可能であるが、アミンを均一に分散させるための混合にかえって長時間を要するので、通常は前記のようにアミンをゴム、フェノール樹脂などとともに溶剤に溶解させつつ混合する方法が採用される。なお、特許請求の範囲などでは本発明の特徴を明確に

するために活性水素を有するアミンが添加される旨記載されているが、それは上述のように特徴を明確にするためであって、本発明の接着剤がすでに接着剤として調製済のものの中に活性水素を有するアミンを添加することによってのみ調製されるものであるということを意味するものではない。
(実施例)

カルボキシル基含有ゴムとして日本ゼオン(株)のNBR DN103(商品名)を用い、アミンとしてオレイルアミンを用いて、第1表に示す配合により接着剤を調製し、アミンの添加効果、その配合量、DN103の効果などを調べ、その結果を第2表に示した。なお、DN103は日本ゼオン(株)製のNBRの商品名で、その内容は数平均分子量15万のNBRにカルボキシル基を0.007(EPHR、ただし、EPHRとはゴム100gに対する当量を示す)含有する数平均分子量3,000のNBRを約10重量%ブレンドしたものである。

第1表に示す13種類の配合に基づき、まず、ゴム、老化防止剤、酸化亜鉛をニーダーにて混練し、

得られた混練物をアミン、フェノール樹脂などとともにアセトンに固形分が一定濃度(約37重量%)になるように溶解させつつ混合して接着剤を調製した。

接着試験は、被接着体として二軸延伸ポリエステルシートとSBRバックリング人工芝(スチレンブタジエンゴムを裏打ちした人工芝)を用い、第1図に示すように、二軸延伸ポリエステルシート2上に接着剤1によってSBRバックリング人工芝3a、3bを接着することにより試験体を作製し、2週間室温で放置後、人工芝3a、3bを左右に引っ張ってその剪断剥離強度を測定することによって行った。試験条件は、引張速度を100mm/minとし、試験温度としては50℃で2時間放置(養生)後50℃で測定する場合とそのような加温養生を行うことなく常温下で測定する場合との両方を採用した。なお、比較例4はゲル化を生じ、接着剤としての機能を喪失したので接着試験は行わなかった。

第 1 表

		実 施 例									比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
DN 103	※1	100	50	—	50	50	50	50	50	50	100	50	—	—
NIPOL1042	※2	—	50	100	50	50	50	50	50	50	—	50	100	95
NIPOL1072	※3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
酸化亜鉛		10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	10	10	10
老化防止剤BHT	※4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フェノール樹脂	※5	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
オレイルアミン		2	2	2	0.5	1	3	5	10	2	—	—	—	—
アセトン		適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量	適 量

(注) ※1 DN 103: 商品名、日本ゼオン(株)製、数平均分子量15万のNBRにカルボキシル基を0.007(EPHR)含む数平均分子量3000のNBRを約10重量%ブレンドしたものである。

※2 NIPOL1042: 商品名、日本ゼオン(株)製、数平均分子量15万のNBR

※3 NIPOL1072: 商品名、日本ゼオン(株)製、数平均分子量15万でカルボキシル基を0.07(EPHR)含有するNBR

※4 BHT: 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

※5 フェノール樹脂: 住友デュレス(株)製ノボラック型フェノール樹脂PR-50775(商品名)

第 2 表

		実 施 例									比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
50℃ 2時間養生 50℃試験	接着強度 (kg/5cm幅)	64.6	79.2	74.3	63.2	76.7	76.3	78.2	80.4	68.6	24.6	42.3	54.9	ゲ ル 化
	破壊状態	接 破	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
常 態 常温試験	接着強度 (kg/5cm幅)	94.1	89.1	91.9	96.5	94.9	97.4	99.1	90.1	88.7	97.6	99.1	98.7	
	破壊状態	芝 破	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	

(注) 接破: 接着剤凝集破壊、矢印は左に同じである旨を示す。

芝破: 人工芝破壊、矢印は左に同じである旨を示す。

第1～2表に示すように、アミンを添加した実施例1～3は、アミンを添加していない比較例1～3に比べて、耐熱性を示す50℃試験の結果において、それぞれ接着強度の向上が認められた。すなわち、アミンの添加の有無だけが異なる実施例1と比較例1を比較すると、アミンを添加した実施例1は50℃試験で比較例1より40.0kg/5cm接着強度が大きく、また、実施例2と比較例2とでは、アミンを添加した実施例2の方がアミンを添加していない比較例2より36.9kg/5cm接着強度が大きかった。また、実施例3と比較例3とでは、アミンを添加した実施例3の方がアミンを添加していない比較例3より19.4kg/5cm接着強度が大きかった。この結果より、アミンの添加により耐熱性が向上することが明らかであり、またカルボキシル基を含有するDN103の使用により接着強度の向上度合が大きくなり、耐熱性がより一層向上することも明らかにされた。

また、実施例4～8の50℃試験結果より、アミンはゴム100重量部に対して0.5重量部以上添加

すると耐熱性が向上することも明らかにされた。そして、酸化亜鉛を添加した実施例2と酸化亜鉛を添加していない実施例9とを比較した場合、実施例2は実施例9より50℃試験で接着強度が10.6kg/5cm大きく、カルボキシル基を含有するDN103を用いた場合、酸化亜鉛のような金属酸化物が存在すると、架橋が進行し、耐熱性がより一層向上することも明らかにされた。なお、カルボキシル基含有ゴムで分子量が大きいNIPOL1072(商品名)を用いた比較例4は、前述のようにゲル化が生じ、接着剤としての機能が消失して、接着試験をすることができなかったが、DN103を用いたものはそのようなゲル化が生じなかった。

また、ゴムが同組成で、オレイルアミンの添加量を0～10重量部と変化した比較例2、実施例4、実施例5、実施例2、実施例6、7、8の50℃試験での接着強度とアミンの添加量との関係を図示すると第2図のとおりである。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、活性水素を

有するアミンを添加することにより、耐熱性を向上させることができた。また、カルボキシル基を有する低分子量ゴムを添加し、金属酸化物架橋をすることによって、ゲル化を防止しつつ、耐熱性をより一層向上させることができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は接着試験を実施するための試験体を示す断面図であり、第2図はアミンの添加量と接着強度との関係を示す図である。

1…接着剤

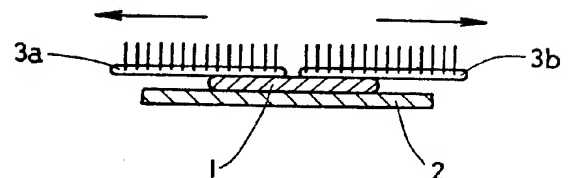
特許出願人 住友ゴム工業株式会社

代理人 弁理士 三輪 鐵雄



第 1 図

1…接着剤



第 2 図

